

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245378

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	F I
C 0 7 D 279/20			C 0 7 D 279/20
279/22			279/22
279/32			279/32
C 0 8 F 2/50			C 0 8 F 2/50
// C 0 7 B 61/02			C 0 7 B 61/02
			審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁)
(21) 出願番号	特願平9-60230		
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月28日		
(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見 1 丁目11番 2 号		
(72) 発明者	谷口 信雄 埼玉県浦和市井沼方263		
(72) 発明者	尾崎 徹 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田 3 - 8		
(72) 発明者	横島 実 茨城県取手市井野台 4 - 6 - 32		

(54) 【発明の名称】 新規スルホニウム塩、それからなる光重合開始剤及びエネルギー線硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】硬化性に優れ、その硬化物が光沢等に優れたエネルギー線硬化性組成物を提供する。

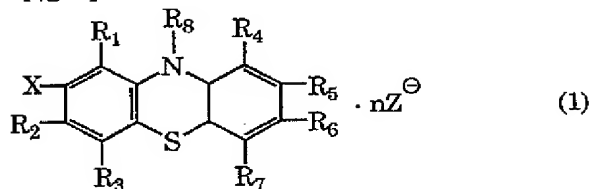
【解決手段】カチオン重合性物質 (A) と特定の構造を有するスルホニウム塩である光重合開始剤 (B) を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子内にフェノチアジン構造を有する感光性スルホニウム塩。

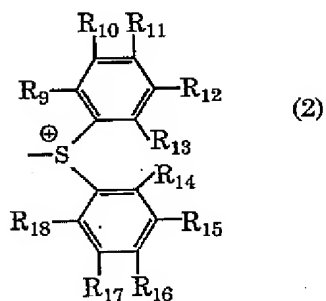
【請求項2】下記の一般式(1)

【化1】



(式中、Xは、式(2))

【化2】



(式中、R₉～R₁₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有していても良いアルコキシ基又は置換基を有しても良いアルキル基である。)で示される基を示し、R₁～R₈は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、-COOR(Rは炭素数1～4の炭化水素基)、-CY₃(Yは、ハロゲン原子)又は式(2)で示される基を示し、それぞれ同一でも異種でもよい。Zは式

【化3】



(式中、Mは、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、Qはハロゲン原子であり、Pは4～6の整数であり、mは0または1である。)または式

【化4】



(式中、Bはホウ素原子、a及びbは0～4の整数であり、ここではa+bは4であり、Yはハロゲン原子または水酸基を、Rは少なくとも1個の電子吸引基もしくは少なくとも2個のハロゲン原子で置換れたフェニル基を表す。)で表されるアニオンでありnは1又は2である)で表されるスルホニウム塩

【請求項3】請求項1又は2に記載のスルホニウム塩からなる光重合開始剤(B)。

【請求項4】カチオン重合性物質(A)と請求項3に記載の光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項5】請求項4に記載のエネルギー線硬化性組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なスルホニウム塩、それからなる光重合開始剤、これを含有するエネルギー線の照射により硬化が可能なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

10 【従来の技術】光重合性組成物は印刷インキ、塗料、コーティング、液状レジストインキ等の分野において、省エネルギー、省スペース、無公害化等の要請から盛んに研究され、実用化が検討されてきた。しかしこれらの研究の大部分は二重結合のラジカル重合反応に基づくものであった。カチオン重合性物質、例えばエポキシ樹脂は、物性的には優れた材料であるが、光重合させることは困難で、今までアクリル変性することにより二重結合を導入した材料が主に使用されている。

【0003】

20 【発明が解決しようとする課題】光によりエポキシ樹脂を硬化させるに当たっては、例えば米国特許3794576号においては感光性芳香族ジアゾニウム塩を光重合開始剤として使用し光照射によりその光重合開始剤を分解し、ルイス酸を放出することによりエポキシ樹脂を重合させる方法が提案されている。しかしながら芳香族ジアゾニウム塩は光分解によりルイス酸と同時に窒素ガスを放出し、そのためにエポキシ樹脂の膜厚が15μ以上になると塗膜が発泡し、厚塗りの用途には適さない。更に、エポキシ樹脂と光重合開始剤との混合物は光が存在しない時でも、徐々に硬化が進行する等、保存安定性にも問題があり、一液性の組成物として使用しにくい。

30 【0004】上記のジアゾニウム塩系開始剤の欠点を克服すべく、種々検討がなされ、厚塗り性及び保存安定性の改良された技術として芳香族スルホニウム塩系や芳香族ヨードニウム塩系開始剤及びそれらを含有する硬化性樹脂組成物が特公昭52-14278号公報、特公昭52-14277号公報、特開昭54-53181号公報、特公昭59-19581号公報等に開示されている。しかしながら、これらの芳香族オニウム塩を含有する組成物は、ジアゾニウム塩に比較し硬化性が乏しいという欠点を有し、又芳香族スルホニウム塩の場合は、硬化物の臭気が問題となっていた。かかる欠点を克服すべく、特開昭56-55420号公報等に、特定の基を有する芳香族スルホニウム塩が提案されている。しかし、上記の欠点は、いくらか解消されているものの十分ではない。又、顔料系での硬化は、不十分であり、提案もなされていない。このような状況にあって、光重合組成物の使用される分野が拡大するに伴い、市場の要求に対応すべく、新規な光重合開始剤あるいはこれを含有する組成物の提供が重要な技術課題である。

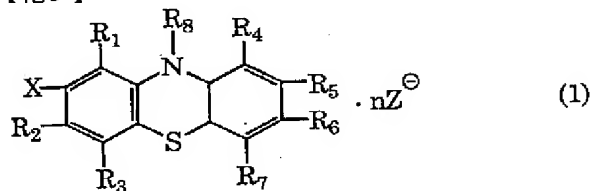
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、新規な光重合開始剤を見出し、これを用いることにより、保存安定性、相容性、硬化性に優れ、特に顔料系でも優れた硬化性を示すことを見出し本発明を完成させた。

【0006】すなわち、本発明は、(1)分子内にフェノチアジン構造を有する感光性スルホニウム塩、(2)以下の一般式(1)

【0007】

【化5】

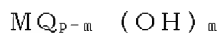


(1)

【0008】(式中、Xは式(2)で示される基

【0009】

【化6】



【0012】(式中、Mは、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、Qはハロゲン原子であり、Pは4～6の整数であり、mは0または1である。)または式

【0013】

【化8】

BY_aR_b (4)

【0014】(式中、Bはホウ素原子、a及びbは0～4の整数であり、ここではa+bは4であり、Yはハロゲン原子または水酸基を、Rは少なくとも1個の電子吸引基もしくは少なくとも2個のハロゲン原子で置換されたフェニル基を表す。)で表されるアニオンでありnは1又は2である)で表されるスルホニウム塩

(3)(1)又は(2)項に記載のスルホニウム塩からなる光重合開始剤(B)、(4)カチオン重合性物質(A)と(3)項に記載の光重合開始剤(B)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(5)(4)項に記載のエネルギー線硬化性組成物の硬化物、に関する。

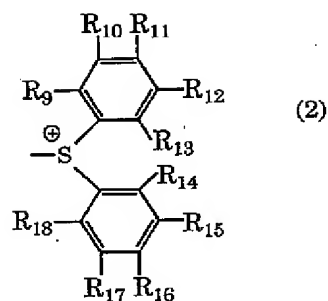
【0015】

【発明の実施の形態】本発明のスルホニウム塩、例えば一般式(1)で表されるスルホニウム塩は、例えば、1)一般式(5)で表されるフェノチアジン系化合物

【0016】

【化9】

*



(2)

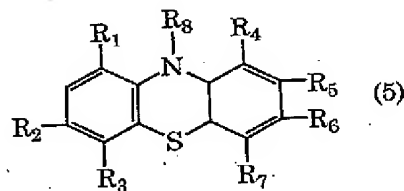
10

【0010】(式中、R₉～R₁₈は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、置換基を有していても良いアルコキシ基又は置換基を有していても良いアルキル基である。)で示される基を示し、R₁～R₈はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、-COOR(Rは炭素数1～4の炭化水素基)、-CY₃(Yは、ハロゲン原子)又は式(2)で示される基を示し、それぞれ同一でも異種でもよい。乙は式

【0011】

【化7】

(3)



(5)

※

【0017】(式中、R₁～R₈は、一般式(1)中のR₁～R₈と同一である。)と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物を公知のスルホニウム塩の生成反応を利用して製造する方法(以下1)法、

2)相当する置換及び非置換基を変換、導入する方法(以下2)法という)のいずれかにより合成することができる。先ず1)法を具体的に説明する。式(5)で表されるフェノチアジン系化合物(具体例としては、フェノチアジン、2-クロロフェノチアジン、2-(トリフルオロメチル)フェノチアジン、2-アセチルフェノチアジン、2-メトキシフェノチアジン、2-クロロ-10-プロピルフェノチアジン、10-ブチルフェノチアジン等)と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物(例えば、ジフェニルスルホキシド、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジブromoジフェニルスルホキシド、4,4'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4,4'-ジメトキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジエトキシジフェニルスルホキシド等)を、例えば脱水剤(例えば、五酸化リン、無水酢酸、濃硫酸等)の存在下、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パーフルオロメタンスルホン酸等の溶媒中で、通常常温～100℃

* 20

30

40

※

50

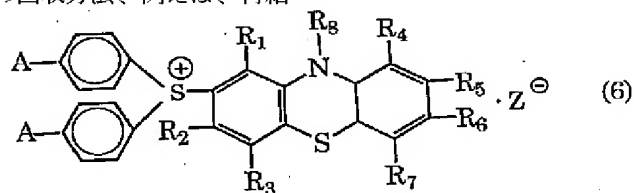
で縮合反応を行ない、次いで、この反応液と式(3)又は式(4)をアニオン部分とするアルカリ金属塩(例えば、 NaSbF_6 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaSbF_5OH 、 KSbF_6 、 KPF_6 、 KAsF_6 、 KSbF_5OH 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{F}_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_6\text{F}_5)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4$ 等)の溶液を混合することにより複分解反応を行うことができる。次に、公知の回収方法、例えば、再結*

*晶、ろ過などを用いて所望のスルホニウム塩を得ることができる。

【0018】2)法を具体的に説明すると、1)法で合成したスルホニウム塩、例えば式(6)

【0019】

【化10】

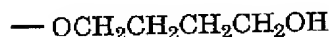
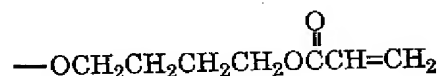
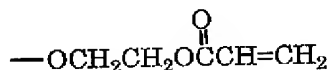
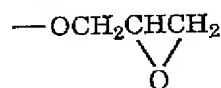


【0020】(但し、式(6)中、 $R_1 \sim R_8$ は式(5)中の $R_1 \sim R_8$ と同一でAはハロゲン原子、Zは前記式(3)または式(4)で示される化合物等を、例えば、塩基性化合物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等)の存在下、大過剰のモノ又はポリアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、カルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,4-ブタンジオール、グリシドール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール等)を室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ で必要に応じて、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の存在下反応させることにより、前記ハライド化合物のハライド部が例えば

【0021】

【化11】

※



【0022】等の置換基に変換されたスルホニウム塩を得ることができる。一般式(1)で示される化合物の具体例としては、表1の化合物をあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】

【表1】

※30

表 2

No.	$R_1 \sim R_8$	Z^-	n	$R_1 \sim R_{18}$
9	$R_1 \sim R_8 = H$ $R_4 = -O \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} CH_3$ $R_5 \sim R_8 = H$	SbF_6^-	1	$R_1 \sim R_{18} = H$
10	$R_1 \sim R_8 = H$ $R_4 = -OCH_3$ $R_5 \sim R_8 = H$	SbF_6^-	1	$R_{11}, R_{18} = F$ $R_9, R_{10}, R_{12} \sim R_{15}$ $R_{17}, R_{18} = H$
11	$R_1 \sim R_8 = H$	SbF_6^-	1	$R_{11}, R_{18} = C_2H_5$ $R_9, R_{10}, R_{12} \sim R_{15}$ $R_{17}, R_{18} = H$
12	$R_1 \sim R_8 = H$	SbF_6^-	1	$R_{11}, R_{18} = OC_2H_5$ $R_9, R_{10}, R_{12} \sim R_{15}$ $R_{17}, R_{18} = H$
13	$R_1 \sim R_8 = H$	PF_6^-	1	$R_{11}, R_{18} = NO_2$ $R_9, R_{10}, R_{12} \sim R_{15}$ $R_{17}, R_{18} = H$
14	$R_1 \sim R_8 = H$ $R_4 = Cl$ $R_5 \sim R_8 = H$	PF_6^-	1	$R_{11}, R_{18} = F$ $R_9, R_{10}, R_{12} \sim R_{15}$ $R_{17}, R_{18} = H$
15	$R_1 \sim R_8 = H$ $R_4 = CH_2CH_2CH_3$	$B(C_2F_5)_4^-$	1	$R_9 \sim R_{18} = H$

【0025】本発明の硬化性組成物は、100重量部のカチオン重合性物質(A)に対して通常0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部の前記の式

(1)で示されるスルホニウム塩(B)を必須の成分として使用するがその適当な割合は、カチオン重合性物質やエネルギー線の種類、照射量、所望の硬化時間、温度、湿度、塗膜厚などさまざまな要因を考慮することによって決定される。カチオン重合性物質へのスルホニウム塩の溶解を容易にするため、あらかじめスルホニウム塩を溶剤類(例えば、プロピレンカーボネート、カルビトール、カルビトールアセテート、ブチロラクトン等)に溶解してから使用することもできる。本発明の硬化性組成物は、カチオン重合性物質及びスルホニウム塩を混合、溶解あるいは混練等の方法により調製することができる。

【0026】本発明の硬化性組成物は、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒~数分後に指触乾燥状態あるいは溶媒不溶性の状態に硬化することができる。適当なエネルギー線としては、スルホニウム塩の分解を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、好ましくは、高、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる2000オングストローム~7000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線を使用する。エネルギー線への暴露は、エ*50

*エネルギー線の強度によるが、通常は0.1秒~10秒程度で十分である。しかし比較的厚い塗装物についてはそれ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒~数分後には、組成物のカチオン重合により指触乾燥するが、カチオン重合反応を促進するために加熱を併用することも場合によって好ましい。

【0027】本発明の組成物には、さらにカチオン重合を損わない範囲で希釈のための溶剤や、改質のための非反応性の樹脂や(メタ)アクリル酸エステル化合物(例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート等のオリゴマーや、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のモノマー等)を配合することができる。(メタ)アクリル酸エステルを使用する場合には、光ラジカル重合開始剤(例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾイルメチルエーテル、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等)を使用するのが好ましい。また例えば、電気特性を改良する目的な

11

のため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性をもたせるなどの目的でポリオール、その他の可とう性プレポリマーを混合することができる。

【0028】本発明の組成物には、用途により、不活性な顔料（例えば、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン、ベンガラ、二酸化チタンあるいは酸化アルミニウムで被覆されたルチル型二酸化チタン等の無機顔料、シアニングリーン、シアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ブリリアントカーミン6B、レークレッドC、パーマネントレッドF5R等の有機顔料等をあげることができる。）、染料、充填剤、静電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、増感剤、促進剤、光安定剤等を混合して用いることができる。本発明の組成物は金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等に使用することができる。さらに本発明の組成物の具体的な用途としては、塗料、コーティング剤、インキ、レジスト、液状レジスト、接着剤、成形材料、注型材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤等が挙げられる。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説*

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	44.01	43.92
水素	2.50	2.46
イオウ	9.73	9.77
窒素	2.09	2.13
フッ素	23.07	23.16
アンチモン	18.44	18.55

【0033】実施例2

フェノチアジン19.9部、4,4'-ジメチルフェニルスルホキシド23.2部、無水酢酸50部及びメタンスルホン酸200部を仕込み80℃で約8時間反応を行ない、次いでこの反応混合物に6%NaPF₆水溶液280部を添加し、析出した淡黄色の結晶をろ過、水で十分に洗浄し、次いでメタノールからの再結晶で融点205~214℃の淡黄色の下記式で示される化合物を得た。

【0034】

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	55.09	55.01
水素	5.73	5.68
リン	5.41	5.46
イオウ	11.21	11.30
窒素	2.46	2.47
フッ素	20.01	20.08

【0036】実施例3

実施例1で得たスルホニウム塩30部、エチレングリコール200部及びNaOH4.0部を仕込み25℃で24時間、反応を行ない、この反応混合物に水1000部を添★

12

*明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

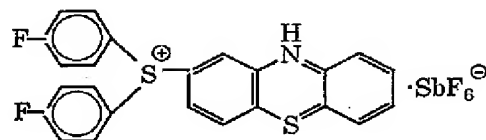
(式(1)で表されるスルホニウム塩の合成例)

【0030】実施例1

フェノチアジン19.9部、4,4'-ジフルオロフェニルスルホキシド24部、無水酢酸50部及びメタンスルホン酸200部を仕込み80℃で約8時間反応を行ない、次いでこの反応混合物に6%NaSbF₆水溶液431.2部を添加し、析出した淡黄色の固体をろ過、水で十分に洗浄し、次いでメタノールからの再結晶で融点191~199℃の淡黄色の下記スルホニウム塩をえた。

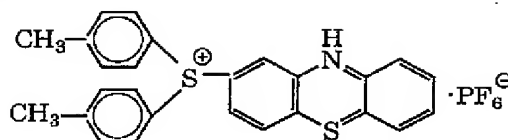
【0031】

【化12】



【0032】再結晶生成物の収量は48部で、元素分析値は、次のとおりであった。

※【化13】

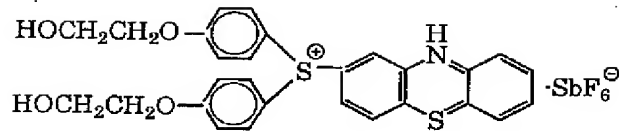


【0035】再結晶生成物の収量は40部で、元素分析値は、次のとおりであった。

★加し、析出した淡黄色の固体をろ過、水で十分に洗浄し、乾燥し、下記式で示されるスルホニウム塩を得た。

【0037】

【化14】



【0038】このものの融点は182～189℃で元素* *分析値は、次のとおりであった。

元素	実測値(重量%)	計算値(重量%)
炭素	45.49	45.42
水素	3.61	3.54
イオウ	8.70	8.66
窒素	1.88	1.89
フッ素	15.88	15.96
アンチモン	16.39	16.44

【0039】実施例4～6、比較例1

表2に示す配合組成(数値は重量部である。)に従って本発明又は比較用のエネルギー線硬化性組成物を配合し、三本ロールミルで混練した。これをアルミニウム板の上に7μの厚さにバーコーダーで塗布し、メタルハライドランプ(80w/cm²)で8cmの距離から紫外線を200mJ/cm²照射し硬化させた。調製された各組成物の硬化性、硬化塗膜の光沢について試験した。それらの結果を表3に示す。

【0040】硬化性：硬化塗膜を24時間放置後メチルエチルケトンに染み込ませた脱脂綿で50回、ラビング※

※し、塗膜の外観を観察した。

○・・・塗膜に全く異常なし。

△・・・塗膜の光沢がやや落ちている。

×・・・塗膜が溶解した。

光沢：硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢が良好である。

△・・・ややくもりがある。

×・・・全く光沢がない。

【0041】

【表3】

表3

	4	5	6	比較例 1
3,4-エポキシシクロヘキシル メチル3,4-エポキシシクロヘキサ ンカーボキシレート	85	85	69	85
ビスフェノールAジグリジジルエーテル			20	
実施例1で得たスルホニウム塩	3			
実施例2で得たスルホニウム塩		3		
実施例3で得たスルホニウム塩			3	
UVI-6990 *1				6
二酸化チタン(ルチル型)	98	98	98	98
ポリエステル樹脂 *2	10	10	6	10
界面活性剤(L-7604) *3	0.4	0.4	0.4	0.4
硬化性	○	○	○	×
光沢	○	○	○	×

【0042】注) *1 UVI-6990：ユニオンカーバイド(株)製、光カチオン重合開始剤、プロピレンカーボネート50%希釈品。このものは次の2種の化合物の混合物

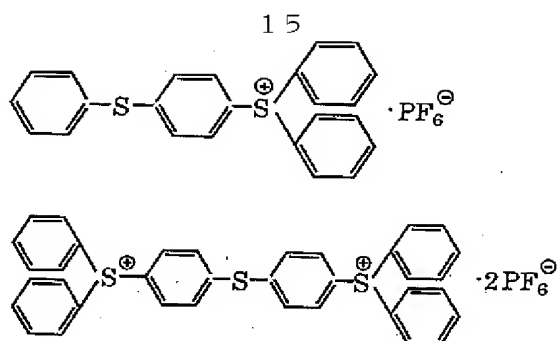
【0043】

【化15】

(9)

特開平10-245378

16



【0044】*2 ポリエステル樹脂：東洋紡績社

製「バイロン220」分子量2000~3000。

*3 L-7604：日本ユニカー社製、界面活性剤。

【0045】表2の結果から明らかなように、本発明の組成物は、硬化性に優れ、その硬化物は光沢等に優れている。

【0046】

【発明の効果】本発明の光重合開始剤を含有したエネルギー線硬化性組成物は、相容性、保存安定性が良好で特に顔料を含有する組成物においても硬化性にすぐれ、光沢等に優れた硬化物を与える。